

## 明細書

## 銀含有の高延性クロム合金

## 技術分野

この出願の発明は、航空機用ジェットエンジンや産業用ガスタービンの動静翼、乗用車用エンジンターボチャージャーの耐熱ホイール等に有用で、高温での強度、耐酸化性に優れているとともに、室温での延性も良好な、新しい高延性クロム合金に関するものである。

## 背景技術

近年、地球温暖化抑制のため、炭酸ガスの排出を減らすことが世界的な課題となっている。ガスタービンにおいては熱効率の上昇を図ることでその対策を実施しているが、動静翼の耐用温度により大きく制約を受けているのが実情である。実際、現在動静翼にはニッケル基耐熱合金が用いられているが、融点の制約により耐用温度は1100°C程度といわれている。

このガスタービンの動静翼材料に用いられているニッケル基耐熱合金においては、 $\gamma'$ （ガンマプライム）相による析出強化により高温強度（クリープ、疲れ等）を発現しているが、この合金の融点は1350°C前後であるため、冷却及びコーティング技術を用いても前記のとおりその耐用温度は1100°C程度に止まっている。このため、従来のニッケル基耐熱合金に代わって、より高温で使用できる耐熱合金が求められている（たとえば非特許文献1-6参照）。

このような状況において、クロム基合金は高融点で、すぐれた耐食性、耐酸化性、良好な熱伝導性を有し、ニッケル基合金よりも低い密度である等々の性質によりニッケル基耐熱合金の代替合金として期待される（非特許文献7参照）。しかしながら、現状においては、高い延性脆性

遷移温度や窒素吸収による室温脆化のため、室温での低延性、低韌性、加工性の悪さ等が克服できないである。このため、Ni基合金に代わり得るものとはなっていない。なお、レニウムをある程度以上添加すると延性を示すことが判明しているが、レニウムは希少金属として極めて高価であり、また、その添加による効果も必ずしも実用的なレベルではない。

非特許文献1：Aerosp. Sci. Technol. 3 (1999) 513—  
523

非特許文献2：日本ガスタービン学会誌 vol. 28, No. 4,  
2000. 7, 14—20

非特許文献3：日本金属学会誌 第66巻、第9号(2002).  
873—876

非特許文献4：METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, Vol.  
33A, Dec. 2002, 3741—3746

非特許文献5：Scripta Materialia, 49 (2003) 1041—  
1046

非特許文献6：までりあ(Materia Japan), 第42巻、第9号  
(2003)、621—625

非特許文献7：工業材料、2002年8月号、61—64

そこで、この出願の発明は、以上のような背景から、Ni基合金に実用的に代替し得るものとして、クロム基合金の、高融点、優れた耐食性、耐酸化性、熱伝導性等の特徴を生かしつつ、しかも、室温での延性も良好な、新しいクロム合金を提供することを課題としている。

## 発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、その組成において、銀を0.002～5原子%含有し、残部がクロムと不可避的不純物とからなることを特徴とするクロム合金を提供する。

また、第2には、その組成において、銀を0.1～5原子%含有するクロム合金を、第3には、銀を0.5～3.5原子%含有するクロム合金を提供し、第4には、上記いずれかのクロム合金において、ケイ素0.05～6.0原子%またはアルミニウム0.05～10原子%、もしくはケイ素とアルミニウムをその合計量として0.05～10原子%含有することを特徴とするクロム合金を提供する。

そして、第5には、上記いずれかの合金において、その組成に、M○、W、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、PtおよびIrのうちの1種以上が合計量として10原子%以下で含有されていることを特徴とするクロム合金を提供する。

第6には、上記いずれのクロム合金であって、単結晶凝固法、一方向凝固法、粉末冶金、铸造および鍛造の1種以上の手段によって製造されていることを特徴とするクロム合金を提供し、第7には、上記いずれのクロム合金を主として構成されていることを特徴とする高温用物品を提供する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、Cr-5Ag合金についてのDTAサーモグラフである。

図2は、Cr-Ag合金の引張塑性歪(%)とAg添加量との関係を示した図である。

図3は、温度およびAg添加量との関係として、0.2%降伏強度を示した図である。

図4は、Cr-Ag合金の、大気中1100℃における耐酸化性を示した図である。

図5は、Cr-Ag合金の、大気中1300℃における耐酸化性を示した図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施のための形態について説明する。

まずなによりも強調されることは、この出願の発明のクロム合金では、クロムに銀を添加することで、比較的低密度、高融点、良好な熱伝導性を維持し、室温で十分な延性を有するクロム基耐熱合金を実現していることである。室温での引張延性の向上のためには、クロムに銀を最小の0.1原子%添加することが必要であり、5原子%を越えると融点が急激に低下し、高温強度が減少する。このため、延性と強度のバランスから銀の添加量は0.002~5原子%、好適には0.1~5原子%の範囲とする。さらには、0.5~3.5原子%とすることが好ましい。

この出願の発明のクロム合金は、室温から高温(1600℃)まで単相組織であり、強度は銀の添加による固溶強化により発現している。また、耐酸化性は高温(1300℃)においてクロム単体より著しくすぐれている。

そして、この出願の発明の銀含有のクロム合金においては、ケイ素、アルミニウムを前記のとおりに含有させることができる。このケイ素、アルミニウムの添加は耐酸化性のさらなる向上のために有効である。ただ、その添加量が多すぎると延性が低下することから、前記のとおりの範囲において添加することが考慮される。

また、さらに、強度向上のためにMo, W, Fe, Co, Rhの添加が考慮されてよいが、添加量が過多であると延性の低下をまねくことになる。一方、延性の向上にはRu, Pt, Niの添加も考慮されるが過剰な場合には密度増加や強度低下となる。Re, Irの添加は、強度とともに延性も向上させるのに考慮されるが、過剰な場合には密度を増加させるので好ましくない。

これらの元素の添加には、その総量が前記のとおり10原子%以下に抑えられるべきである。

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん以下の

例によって発明が限定されることはない。

#### 実施例

##### <実施例 1>

次の表 1 に示した組成のクロム銀合金 (alloy 1 ~ 6) の各々を、アーク溶解により鋳造した。

なお、表 1においては、クロム金 : Alloy 2 ~ 6 の C, O, N, H, S, Si, Fe, Al, Cu, Pd の含有量は Alloy 1 と同一であることを示している。

表 1

Alloy	Composition (in atomic percent)											
	Cr	Ag	C	O	N	H	S	Si	Fe	Al	Cu	Pd
1	99.87	0	0.002	0.018	0.006	0.003	0.0002	0.006	0.09	0.003	0.0003	0.0001
2	99.77	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	99.37	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	98.87	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	97.87	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	94.87	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

図1は、5原子%の銀を添加したクロム合金(alloy 6)を5°C/m inの速度で室温から1600°Cまで昇温し、その後室温まで下降させた

熱サイクル中の典型的な示差熱分析（D T A）のサーモグラフを示したものである。この図1の結果から、室温から1600℃の温度範囲では单相であることが判明した。

また、図2は、長さ12×幅5×厚さ1（mm）の板状試験片を室温で静的に引張った場合の、銀添加クロム合金(alloy 1～6)の引張塑性歪（%）と銀添加量（原子%）との関係を示したものである。

この図2からは、銀を2原子%含有するクロム合金(alloy 5)の場合には、室温で約24%の伸びを示すことが確認される。同様にして、銀添加量を種々変更した合金については、図2から、銀が2～3.4原子%のクロム合金では室温で24%以上の伸びを示し、銀が0.5原子%以上のクロム合金では、室温で13%以上の伸びを示すことが確認される。また、銀が0.02原子%の場合には5%の伸びが確認されている。実用的な構造用合金としては室温での引張延性（伸び）が2%以上必要であるとされているが、この出願の発明の銀を0.002原子%以上含有するクロム合金では、この2%の延性にすでに達してもいる。

そして、銀の添加量として好みしい0.5原子%～3.5原子%の範囲では室温での延性が10～24%の優れた性質を有するこの出願の発明の銀含有クロム合金は、実用合金としてのNi基耐熱合金であるCMSX-4、CMSX-10、さらにはこの出願の発明者らが開発したCMSX合金とほぼ同等以上の性能を有するNi基合金TMS-75の室温での延性が最大でも6～7%であることを考慮すると、十分、かつ顕著な室温での引張延性を有していることがわかる。

図3は、室温から1400℃の温度範囲での0.2%降伏強度と銀添加量との関係を示している。降伏強度は銀の添加量が多い程固溶強化により増大し、5原子%銀を添加した合金(alloy 6)は室温でクロム単体より50%近く増加していることがわかる。高温になると銀の添加による固溶強化の効果は低下するが、1400℃においてもクロム単体よりは大きい値を示している。

このように降伏強度（0.2%耐力）が、1000°Cで50 MPa以上、1200°Cでも20～30 MPa強、さらには1400°Cでも10 MPa以上であることは、この出願の発明の銀含有クロム合金の重要な特徴の一つである。従来のNi基耐熱合金では1200°C以上では使用が不可能であるのに対し、この出願の発明の合金は充分に使用可能である。

また、図4および図5は、0.5原子%の銀含有クロム合金(alloy 3)並びに2原子%の銀含有クロム合金(alloy 5)について、大気中1100°C、大気中1300°Cにおける耐酸化性の試験結果を、銀を含有しないクロムの場合と比較して示した図である。この図4および図5に見られるように、銀を2原子%添加した合金(alloy 5)は大気中1300°Cにおいて優秀な耐酸化性を示した。

#### <実施例2>

実施例1と同様にして、アーク溶解による铸造で表2の組成の合金を製造した。

なお、表2においては、クロム金:Alloy 8～11のC, O, N, H, S, Si, Fe, Alの含有量はAlloy 7と同一であることを示している。

表 2

Alloy	Composition (in atomic percent)											
	Cr	Ag	Si	Ir	C	O	N	H	S	Si	Fe	Al
7	99.87	0	0	0	0.002	0.018	0.006	0.003	0.0002	0.006	0.09	0.003
8	93.87	0	6.0	0	-	-	-	-	-	-	-	-
9	91.87	2.0	6.0	0	-	-	-	-	-	-	-	-
10	93.87	0	0	6.0	4	-	-	-	-	-	-	-
11	91.87	2.0	0	6.0	4	-	-	-	-	-	-	-

表2の合金のうち、alloy9 (Cr - 6 Si - 2 Ag) およびalloy11 (Cr - 6 Ir - 2 Ag) がこの出願の発明のクロム合金である。

表3は、表2の合金についての、室温における機械的性質（0.2%降伏強度、引張強度、伸び）の測定結果を示したものである。この出願の発明の合金においては、室温延性が改善され、機械的性質が顕著に向上升していることが確認される。

表 3

Alloy	Mechanical Properties (at room temperature)		
	0.2 % Yield Strength, MPa	Ultimate Strength, MPa	Tensile Elongation, %
7 Cr	167	167	0
8 Cr-6Si	238	238	0
9 Cr-6Si-2Ag	285	332	2
10 Cr-6Ir	192	192	0
11 Cr-6Ir-2Ag	216	274	3

この出願の発明のクロム合金は、室温引張延性を十分に有するクロム基合金としては初めての構造用合金であり、かつ高温における強度、耐

酸化性等もすぐれているためガスタービンの翼用材料を中心に耐熱部品として実用化が期待できる。原料の純度、製造法等についても特別な水準を必要としない。ニッケル基耐熱合金の代替合金としては画期的である。

### 産業上の利用可能性

上記のとおりのこの出願の発明によって、従来のNi基合金に実用的に代替し得るものとして、クロム基合金の、高融点、優れた耐食性、耐酸化性、熱伝導性等の特徴を生かしつつ、しかも、室温での延性も良好な、新しいクロム合金が提供される。

また、このクロム合金によって、航空用ジェットエンジンおよび産業用ガスタービンの動静翼、吸入および排出バルブ、ロッカーアーム、連結棒、およびオートバイおよび自動車エンジン用ターボチャージャーの耐熱ホイール等の各種用途のための高温用物品が提供される。

## 請求の範囲

1. その組成において、銀を0.002～5原子%含有し、残部がクロムと不可避的不純物とからなることを特徴とするクロム合金。
2. 銀を0.1～5原子%含有する請求項1のクロム合金。
3. 銀を0.5～3.5原子%含有する請求項1のクロム合金。
4. 請求項1から3のいずれかのクロム合金において、ケイ素0.05～6.0原子%またはアルミニウム0.05～10原子%、もしくはケイ素とアルミニウムをその合計量として0.05～10原子%含有することを特徴とするクロム合金。
5. 請求項1から4のいずれかのクロム合金において、その組成に、Mo, W, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, PtおよびIrのうちの1種以上を合計量として10原子%以下で含有することを特徴とするクロム合金。
6. 請求項1から5のいずれのクロム合金であって、単結晶凝固法、一方向凝固法、粉末冶金、鋳造および鍛造の1種以上の手段によって製造されていることを特徴とするクロム合金。
7. 請求項1から6のいずれかのクロム合金を主として構成されていることを特徴とする高温用物品。

図 1

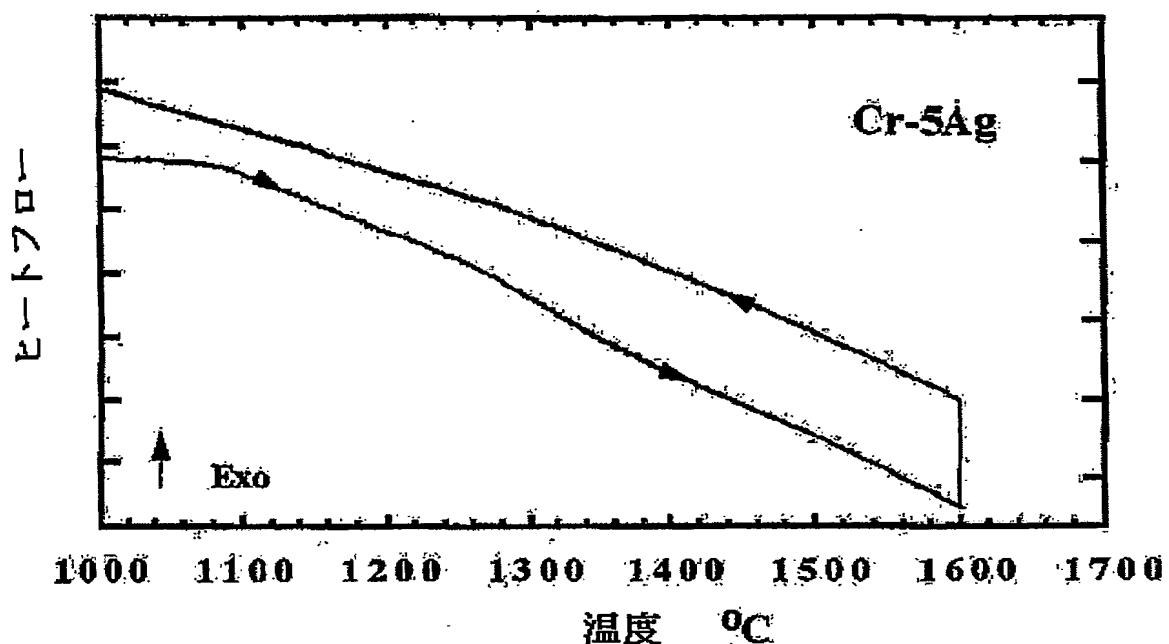


図 2

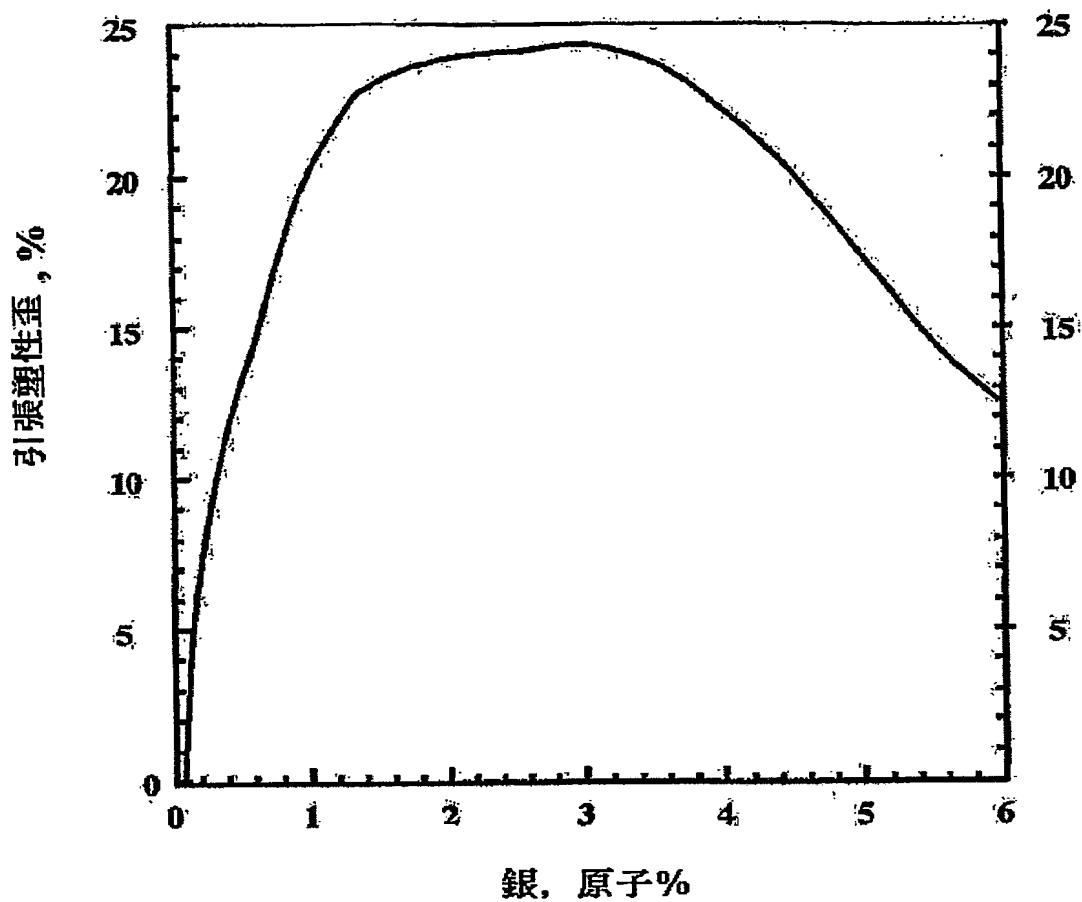


図 3

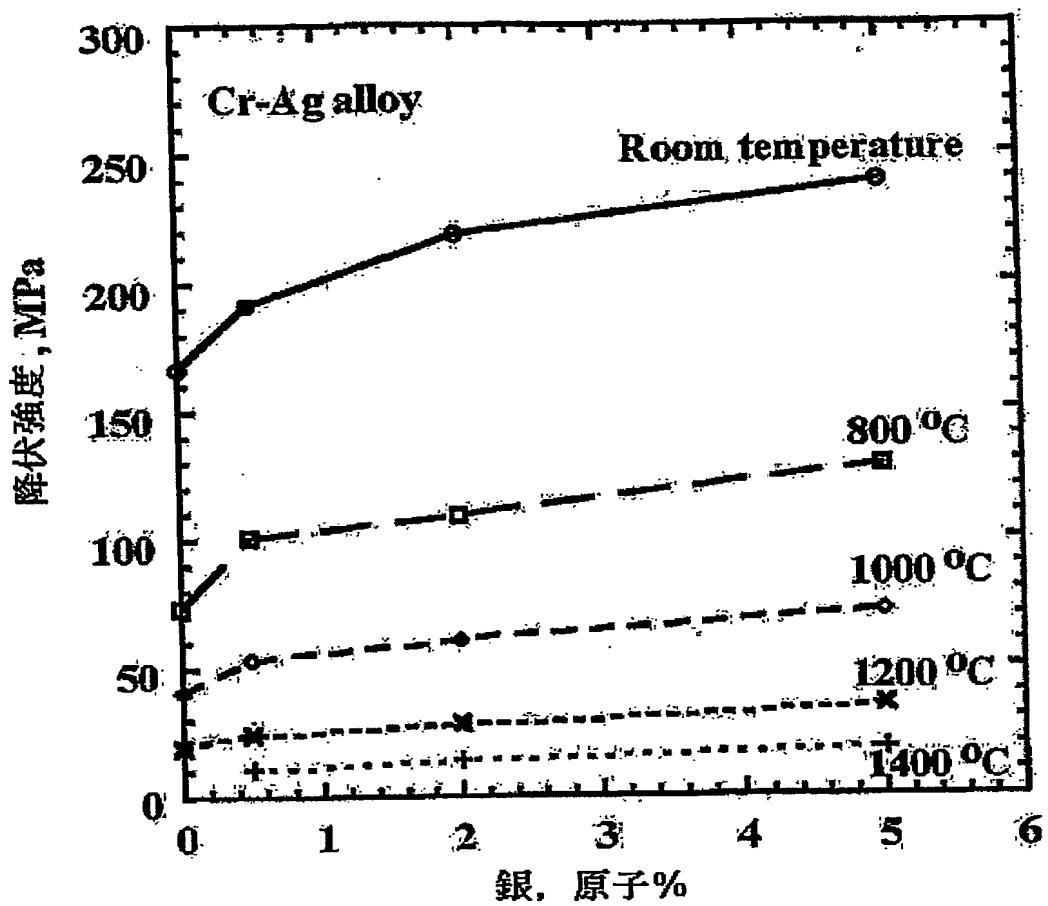


図 4

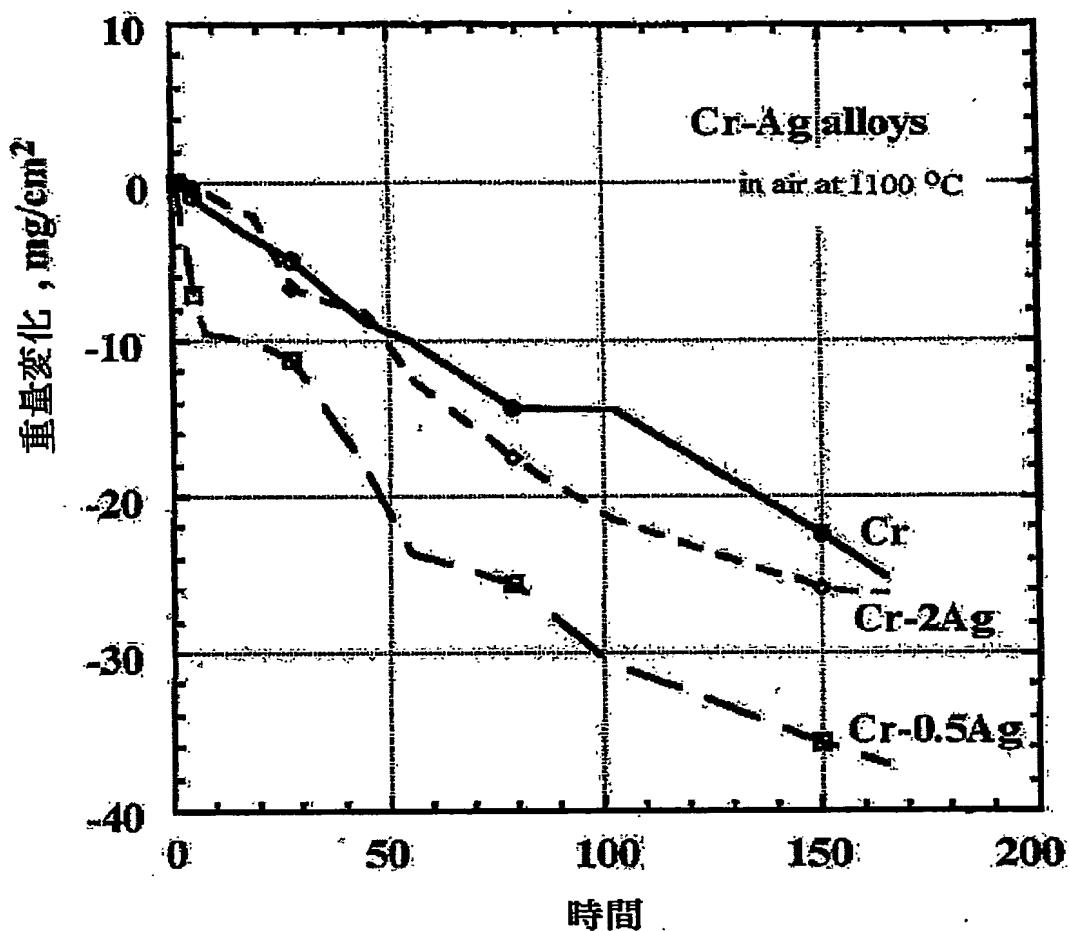
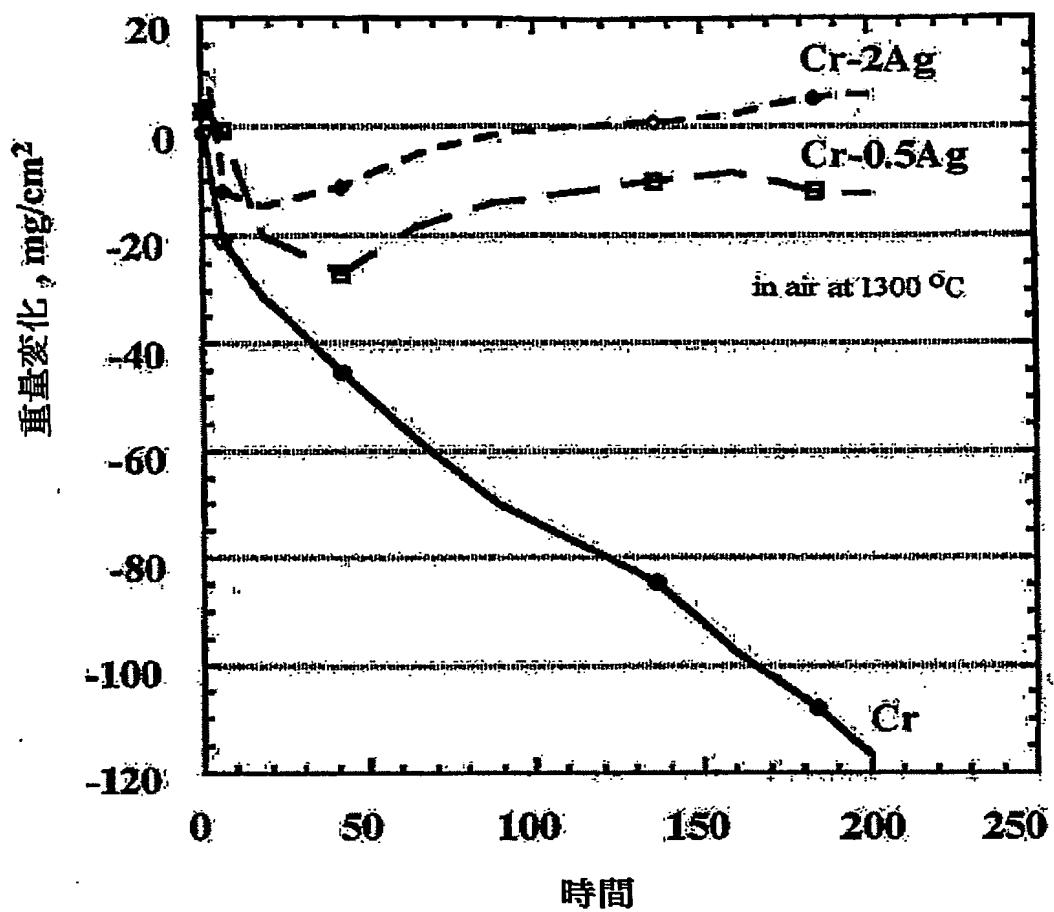


図 5



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**